

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 197 10 254 A 1**

51 Int. Cl.⁶:
C 11 D 17/00
C 11 D 11/00
C 11 D 3/22
C 11 D 3/37

21 Aktenzeichen: 197 10 254.9
22 Anmeldetag: 13. 3. 97
43 Offenlegungstag: 17. 9. 98

DE 197 10 254 A 1

71 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:
Kruse, Hans-Friedrich, 41352 Korschenbroich, DE;
Jung, Dieter, Dr., 40723 Hilden, DE; Schambil, Fred,
Dr., 40789 Monheim, DE; Blasey, Gerhard, Dr.,
40599 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Wasch- oder reinigungsaktive Formkörper für den Gebrauch im Haushalt

57 Wasch- oder reinigungsaktive Formkörper, insbesondere Tabletten wie Waschmitteltabletten, Geschirrspültabletten, Fleckensalzttabletten oder Wasserenthärtungstabletten, weisen eine für den Gebrauch in Haushaltsmaschinen erforderliche gute Zerfallsgeschwindigkeit auf, wenn sie herkömmliche Sprengmittel, welche aus der Pharmazie bekannt und in der Lage sind, die Porosität bzw. Kapillarität der Formkörper zu erhöhen und ein hohes Adsorptionsvermögen für Wasser besitzen, in einer speziellen Form enthalten.
Dabei liegt das Sprengmittel in granularer und gegebenenfalls cogramulierter Form in dem Formkörper vor, wobei das Sprengmittelgranulat das Sprengmittel zu mindestens 20 Gew.-% enthält und die Partikelgrößenverteilung (Siebanalyse) derart gestaltet ist, daß maximal 1 Gew.-% an Staubanteilen vorliegen und insgesamt weniger als 10 Gew.-% der Sprengmittelgranulate kleiner als 0,2 mm sind.

DE 197 10 254 A 1

Die Erfindung betrifft wasch- oder reinigungsaktive Formkörper, in erster Linie Tabletten wie Waschmittelta-
bletten, Geschirrspülmitteltaletten, Fleckensalztale-
tten oder Wasserenthärtungstabletten für den Gebrauch im Haus-
halt, insbesondere für den maschinellen Gebrauch, sowie
ein Verfahren zur Herstellung dieser Formkörper und ihrer
Verwendung.

Wasch- oder reinigungsaktive Formkörper, insbesondere
Tabletten, besitzen gegenüber pulverförmigen Mitteln eine
Reihe von Vorteilen, wie eine vorteilhafte Handhabung, eine
einfache Dosierung sowie geringer Bedarf an Verpackungs-
volumina. Probleme ergeben sich jedoch dadurch, daß zur
Erreichung einer hinreichenden Form- und Bruchbeständig-
keit beim Verpressen der pulverförmigen Bestandteile ver-
hältnismäßig hohe Preßdrucke angewendet werden müssen.
Aufgrund der starken Verdichtung weisen derartige Table-
tten vielfach unzureichende Zerfalls- und Löseigenschaften
bei ihrer Anwendung auf, wodurch die Aktivsubstanzen im
Wasch- bzw. Reinigungsgang zu langsam freigesetzt werden
und die Gefahr der Rückstandsbildung insbesondere auf
Textilien nach dem Waschgang entsteht.

Das Problem des langsamen Zerfalls von Tabletten ist seit
langem, insbesondere aus der pharmazeutischen Industrie
bekannt. Hier wurde das Problem durch die Zugabe be-
stimmter Zerfallhilfsmittel, sogenannter Tabletten-
sprengmittel, behoben oder doch zumindest vermindert. Unter Ta-
blettensprengmitteln werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd.
6, S. 444f) und Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen
Technologie" (6. Auflage, 1987) Hilfsmittel verstanden, die
für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magen-
saft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer
Form sorgen. Sie werden dabei je nach Wirkungsmechanis-
mus in Substanzklassen eingeteilt, welche die Porosität bzw.
Kapillarität ("Dochteffekt") der Komprimata erhöhen und
ein großes Adsorptionsvermögen für Wasser besitzen, oder
um Gas entwickelnde Substanzen für Brausetabletten oder
um Hydrophilierungsmittel, die für die Benetzung der Kom-
primatpartikel in Wasser sorgen. Zur ersten Klasse gehören
die als klassische Sprengmittel bekannten Substanzen wie
Stärke, Cellulose und Cellulose-Derivate, Alginate, Dex-
trane, quervernetzte Polyvinylpyrrolidone und viele andere;
zu der mittleren Klasse werden Systeme aus schwachen
Säuren und carbonathaltigen Mitteln, insbesondere Citron-
ensäure und Weinsäure in Kombination mit Hydrogencar-
bonat oder Carbonat, verstanden, während als Beispiele für
die letztere Klasse Polyethylenglykolsorbitanfettsäureester
genannt werden können.

So wird in der deutschen Patentanmeldung 938 566 vor-
geschlagen, Acetylsalicylsäure vor dem Verpressen zu-
nächst in Granulatform zu überführen, schonend, aber voll-
ständig zu trocknen und anschließend mit hochdisperser
Kieselsäure zu überziehen. Anschließend können die mit
hochdisperser Kieselsäure abgepulverten Acetylsalicylsäure-
granulate mit weiteren Tabletteninhaltsstoffen, welche in
pulverförmiger oder granularer Form vorliegen können, ver-
mischt und zu Tabletten verpreßt werden. Die Trennschicht
von hochdisperser Kieselsäure wirkt nicht nur als Isolier-
schicht und Schutz vor ungewollten Reaktionen, sondern
trägt auch zum schnellen Zerfall der Tabletten selbst nach
längerer Lagerzeit bei.

Die deutsche Patentanmeldung 12 28 029 beschreibt die
Herstellung von Tabletten, wobei Pulvergemische ohne vor-
herige Granulation zunächst mit Cellulosepulver und gege-
benfalls hochdisperser Kieselsäure vermischt, gemäß ei-
ner bevorzugten Ausführungsform vermahlen und anschlie-
ßend verpreßt werden.

Aus der deutschen Patentanmeldung 41 21127 wiederum
geht hervor, daß ein besonders guter Hilfsmittel bei der Her-
stellung von Arzneimitteltaletten Cellulosepartikel auf-
weist, auf deren Oberfläche ein Kaschierungsmittel fixiert ist.
Der Hilfsmittel wird in möglichst feinteiliger Form eingesetzt
wobei mittlere Partikelgrößen von unterhalb 200 µm als be-
sonders vorteilhaft dargestellt werden. Die Herstellung die-
ser feinteiligen Hilfsmittel, die in der Arzneimittelherstel-
lung zu Tabletten mit sowohl höherer Bruchfestigkeit als
auch mit einer höheren Zerfallsgeschwindigkeit führen, er-
folgt insbesondere durch einen Mahlvorgang in der Kugel-
mühle.

Üblicherweise werden somit die klassischen Tabletten-
sprengmittel der ersten genannten Substanzklasse in sehr
feinteiliger Form entweder vor dem Verpressen mit den son-
stigen Tabletteninhaltsstoffen, die feinteilig oder granular
vorliegen können, vermischt oder die sonstigen Tablettenin-
haltsstoffe werden mit dem Tabletten-
sprengmittel überzo-
gen bzw. abgepulvert.

Auf dem Gebiet der Wasch- oder Reinigungsmittel kön-
nen gemäß der Lehre des europäischen Patents EP-B-0 523
099 auch die Sprengmittel eingesetzt werden, die von der
Arzneimittelherstellung her bekannt sind. Als Sprengmittel
genannt werden quellfähige Schichtsilikate wie Bentonite,
Naturstoffe und Naturstoff-Derivate auf Stärke- und Cellu-
lose-Basis, Alginate und dergleichen, Kartoffelstärke, Me-
thylcellulose und/oder Hydroxypropyl-cellulose. Diese
Sprengmittel können mit den zu verpressenden Granulaten
vermischt, aber bereits auch in die zu verpressenden Granu-
late eingearbeitet werden.

Die internationale Patentanmeldung WO-A-96/06156
gibt ebenfalls an, daß der Einbau von Sprengmitteln in
Wasch- oder Reinigungsmitteltaletten von Vorteil sein
kann. Wiederum werden hier als typische Sprengmittel mi-
krokristalline Cellulose, Zucker wie Sorbit, aber auch
Schichtsilikate, insbesondere feinteilige und quellfähige
Schichtsilikate von der Art der Bentonite und Smektiten ge-
nannt. Auch zur Gasbildung beitragende Substanzen wie Ci-
tronensäure, Bisulfat, Bicarbonat, Carbonat und Percarbonat
werden als mögliche Zerfallhilfsmittel aufgeführt.

In den beiden letztgenannten Dokumenten des Standes
der Technik werden zwar keine expliziten Angaben darüber
gemacht, welche genaue Teilchengrößenverteilung die ein-
setzbaren Sprengmittel aufweisen sollen; Angaben bezüg-
lich der Mikrokristallinität der Cellulose und der Feinteil-
igkeit der Schichtsilikate weisen den Fachmann aber vor al-
lem im Zusammenhang mit der aus der Herstellung von
Arzneimitteltaletten bekannten Literatur darauf hin, daß
herkömmliche Sprengmittel in feinteiliger Form eingesetzt
werden sollen. Dies stimmt damit überein, daß bis heute
keine größeren, beispielsweise durch Granulation feinteili-
ger Pulver gewonnenen Produkte, die ausdrücklich als
Sprengmittel für Tabletten angeboten werden, im Handel er-
hältlich sind.

In den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 466
485, EP-A-0 522 766, EP-A-0 711 827, EP-A-0 711 828 und
EP-A-0 716 144 wird die Herstellung von reinigungsaktiven
Tabletten beschrieben, wobei kompaktiertes, partikuläres
Material mit einer Partikelgröße zwischen 180 und 2000 µm
eingesetzt wird. Die resultierenden Tabletten können so-
wohl eine homogene wie auch eine heterogene Struktur auf-
weisen. Gemäß EP-A-0 522 766 werden zumindest die Teil-
chen, welche Tenside und Builder enthalten, mit einer Lö-
sung oder Dispersion eines Binders/Zerfallhilfsmittels, ins-
besondere Polyethylenglykol, umhüllt. Andere Binder/Zer-
fallhilfsmittel sind wiederum die bereits mehrfach beschrie-
benen und bekannten Sprengmittel, beispielsweise Stärken
und Stärkederivate, im Handel erhältliche Cellulose-Deri-

vate wie quervernetzte und modifizierte Cellulose, mikrokristalline Cellulosefasern, quervernetzte Polyvinylpyrrolidone, Schichtsilikate etc. Auch schwache Säuren wie Citronensäure oder Weinsäure, welche in Zusammenhang mit carbonathaltigen Quellen bei der Kontaktierung mit Wasser zu Sprudeleffekten führen und nach der Definition nach Römpp zu der zweiten Klasse der Sprengmittel zählen, können als Coatingmaterial eingesetzt werden. Auch in diesen Fällen werden keine expliziten Angaben zu der Teilchengrößenverteilung der Sprengmittel gemacht. Allerdings wird das Sprengmittel jeweils auf die Oberfläche von granularen Partikeln aufgebracht. Dies geschieht entweder wie angegeben in flüssiger bis disperser Form oder in fester Form. Der Fachmann weiß hierbei, daß zum Überziehen von Partikeln mit festen Teilchen, das sogenannte "Abpudern", möglichst feinteilige, nämlich puderartige Feststoffe, welche üblicherweise auch relativ hohe Mengen an Staubanteilen aufweisen, einzusetzen sind.

Gemäß der EP-A-0 711 827 führt der Einsatz von Partikeln, welche zum überwiegenden Teil aus Citrat bestehen, das eine bestimmte Löslichkeit in Wasser aufweist, in zweiter Linie auch zu einem beschleunigten Zerfall der Tabletten. Es wird vermutet, daß durch die Auflösung des Citrats die Ionenstärke während einer Übergangszeit lokal erhöht wird, wodurch die Gelierung von Tensiden zurückgedrängt und als Folge davon der Zerfall der Tablette nicht behindert wird. Citrat stellt somit gemäß dieser Patentanmeldung kein klassisches Sprengmittel dar, sondern dient als Antigelmittel.

Die genannten Lösungsvorschläge führen bei der Tablettenherstellung von Arzneimitteln zum gewünschten Erfolg. Im Wasch- und Reinigungsmittelbereich tragen sie zwar zu einer Verbesserung der Zerfallseigenschaften von wasch- oder reinigungsaktiven Tabletten bei; jedoch ist die erreichte Verbesserung in vielen Fällen nicht ausreichend. Dies gilt insbesondere dann, wenn der Anteil an klebrigen organischen Substanzen in den Tabletten, beispielsweise an anionischen und/oder nichtionischen Tensiden, steigt. Dies ist einer der Gründe dafür, daß bis heute keine Waschmittelttabletten im Markt erhältlich sind, die den hohen Anforderungen des Verbrauchers genügen. Aber auch im Geschirrspülmittelbereich und im Bereich der Waschmitteladditive weisen Tabletten bei häufig genügender Bruchfestigkeit nicht die genügend hohe Zerfallsgeschwindigkeit auf. Dabei kann auch im Geschirrspülmittelbereich die Beschleunigung der Zerfalls- und der Auflösengeschwindigkeit von Vorteil sein, insbesondere für Phasen, die Wirkstoffe enthalten, die am Beginn des Reinigungsprozesses bzw. bei tieferen Temperaturen wirken sollen.

Dementsprechend bestand die Aufgabe der Erfindung darin, wasch- oder reinigungsaktive Formkörper bereitzustellen, welche ein Sprengmittel beinhalten, das in der Lage ist, die Porosität bzw. die Kapillarität der Tabletten zu erhöhen und ein hohes Adsorptionsvermögen für Wasser besitzt, und welche die obengenannten Nachteile nicht aufweisen. Ebenso sollte ein Verfahren zur Herstellung dieser verbesserten wasch- oder reinigungsaktiven Formkörper bereitgestellt werden.

Es wurde nun gefunden, daß die klassischen, schon aus der Herstellung der Arzneimittelttabletten bekannten Sprengmittel zu schnell zerfallenden wasch- oder reinigungsaktiven Formkörpern führen, wenn man diese Sprengmittel nicht in herkömmlicher Weise anwendet.

Gegenstand der Erfindung ist daher in einer ersten Ausführungsform ein wasch- oder reinigungsaktiver Formkörper, enthaltend mindestens ein Sprengmittel, das in der Lage ist, die Porosität bzw. Kapillarität von Formkörpern, insbesondere von Tabletten zu erhöhen und ein hohes Adsorptions-

vermögen für Wasser besitzt, wobei dieses Sprengmittel in granularer und gegebenenfalls in cogranulierter Form in dem Formkörper vorliegt, das Sprengmittelgranulat das Sprengmittel oder - falls mehrere Sprengmittel eingesetzt werden - die Sprengmittel zu mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise zu 25 bis 100 Gew.-%, enthält und die Partikelgrößenverteilung (Siebanalyse) derart gestaltet ist, daß maximal 1 Gew.-%, vorzugsweise darunter, an Staubanteilen vorliegen und insgesamt (einschließlich der eventuell vorhandenen Staubanteile) weniger als 10 Gew.-% der Sprengmittelgranulate kleiner als 0,2 mm sind. Vorteilhafterweise weisen dabei mindestens 90 Gew.-% der Sprengmittelgranulate eine Partikelgröße von mindestens 0,2 mm und maximal 3 mm auf.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Sprengmitteln in granularer oder in cogranulierter Form bzw. unter Sprengmittelgranulaten alle diejenigen Sprengmittel verstanden, die per se in feinteiliger Pulverform vorliegen und durch einen Sprühtrocknungs-, Granulier-, Agglomerier-, Kompaktier-, Pelletier- oder Extrusionsprozeß in eine grobkörnigere Form überführt wurden.

Bereits eingangs wurde beschrieben, was unter wasch- oder reinigungsaktiven Formkörpern zu verstehen ist. Es handelt sich dabei in erster Linie um zylinderförmige Ausgestaltungen oder Tabletten, die als Waschmittel, Geschirrspülmittel, Bleichmittel (Fleckensalze), gegebenenfalls aber auch als Vorbehandlungsmittel, beispielsweise als Wasserenthärter oder Bleichmittel eingesetzt werden können. Der Begriff "Formkörper" ist aber nicht auf die Tablettenform beschränkt. Prinzipiell ist jede Raumform möglich, die den Ausgangsstoffen gegebenenfalls aufgrund eines äußeren Behältnisses aufgezwungen werden kann. Zylinderförmige Körper können dabei eine Höhe aufweisen, die kleiner oder größer oder gleich dem Durchmesser der Grundfläche ist. Denkbar ist jedoch auch eine eckige, beispielsweise eine rechteckige, insbesondere eine quadratische, aber auch eine rautenförmige bzw. trapezförmige Grundfläche des Formkörpers. Weitere Ausgestaltungen schließen dreieckige oder mehr als viereckige Grundflächen des Formkörpers ein.

Aufgrund der hervorragenden Zerfallseigenschaften der erfindungsgemäßen Formkörper ist es möglich, aber nicht zwingend erforderlich, die Formkörper mittels einer Dosiervorrichtung direkt in die wäßrige Flotte eines maschinellen Verfahrens zu geben; es ist vielmehr auch möglich, den oder die Formkörper in die Einspülrinne der handelsüblichen Haushaltsmaschinen, insbesondere der Waschgeräte, zu platzieren. Dementsprechend ist die Raumform der Formkörper in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in ihren Dimensionen der Einspülkammer handelsüblicher Haushaltsmaschinen angepaßt.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper hat eine platten- oder tafelförmige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Riegel" an den Sollbruchstellen, welche die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine bzw. die Einspülkammer der Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Mittels kann ebenfalls in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseitig miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden homogene oder heterogene Formkörper, insbesondere Tabletten bereitgestellt, wobei diese Tabletten vorzugsweise einen Durchmesser von 20 bis 60 mm, insbesondere von 40 +/- 10 mm aufweisen. Die Höhe dieser Tabletten beträgt vorzugsweise 10 bis 30 mm und insbesondere 15 bis 25 mm. Das Gewicht der einzelnen Formkörper, insbeson-

dere der Tabletten, liegt dabei vorzugsweise bei 15 bis 60 g und insbesondere bei 25 bis 40 g pro Formkörper bzw. Tablette; die Stoffdichte der Formkörper bzw. Tabletten weist hingegen üblicherweise Werte oberhalb von 1 kg/dm³, vorzugsweise von 1,1 bis 1,4 kg/dm³ auf. Je nach Art der Anwendung, des Wasserhärtebereichs oder der Verschmutzung können 1 oder mehrere, beispielsweise 2 bis 4 Formkörper, insbesondere Tabletten, eingesetzt werden. Weitere erfindungsgemäße Formkörper können auch kleinere Durchmesser bzw. Abmessungen, beispielsweise um 10 mm, aufweisen.

Unter einem homogenen Formkörper werden derartige verstanden, in denen die Inhaltsstoffe des Formkörpers homogen verteilt sind. Unter heterogenen Formkörpern werden dementsprechend solche verstanden, die keine homogene Verteilung ihrer Inhaltsstoffe aufzuweisen haben. Heterogene Formkörper können beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß die verschiedenen Inhaltsstoffe nicht zu einem einheitlichen Formkörper, sondern zu einem Formkörper verpreßt wird, der mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten aufweist. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Zerfalls- und Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Inhaltsstoffe in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller zerfallenden und schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer zerfallende Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente mit Vorlaufzeit wirken kann oder bereits abregiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst oder zerfallen sind; es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegenden Schichten erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht eine Tablette aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während bei der stapelförmigen Tablette die beiden Deckschichten und bei der hüllenförmigen Tablette die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Ebenso ist es möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren oder Bleichkatalysatoren und/oder Linzime räumlich in einer Tablette 1 einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige Ausgestaltungen weisen den Vorteil auf, daß selbst in Fällen, bei denen der Waschmittel- oder Bleichmittel-Formkörper 1 die Waschmittel- oder Bleichmittel-Tablette im direkten Kontakt zu den Textilien in die Waschmaschine oder ins Handwaschbecken gegeben wird, keine Verfleckungen ("spotting") durch Bleichmittel und dergleichen auf den Textilien zu befürchten wären.

Weitere Beispiele für heterogene Formkörper können beispielsweise den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 711 827, EP-A-0 711 828 und EP-A-0 716 144 entnommen werden.

Gemäß der obengenannten Definition können eine Reihe von Sprengmitteln einzeln oder in Kombination, in einem Sprengmittelgranulat oder in verschiedenen Sprengmittelgranulaten vorliegend, eingesetzt werden. Falls verschiedene Sprengmittelgranulate eingesetzt werden sollten, so ist

es bevorzugt, daß mehr als 40 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% und insbesondere mindestens 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Sprengmittelgranulate, eine Zusammensetzung und Partikelgrößenverteilung der oben angegebenen Art aufweisen. Da aber gerade die gröber als herkömmlich eingesetzte Art der Sprengmittel die Beschleunigung des Zerfalls des wasch- oder reinigungsaktiven Formkörpers bewirkt, ist es besonders vorteilhaft und in hohem Maße wünschenswert, daß auch die Gesamtmenge der verschiedenen Sprengmittelgranulate die obengenannten Merkmale aufweisen.

Zu den bevorzugten Sprengmitteln, welche in granulare bzw. in cogramulierte Form zu überführen sind, zählen Stärke und Stärke-Derivate, Cellulose und Cellulosederivate, beispielsweise mikrokristalline Cellulose, CMC, MC, Alginsäure und deren Salze, Carboxymethylamylopectin, Polyacrylsäure, Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylpolypyrrolidon. Die Sprengmittelgranulate können auf herkömmliche Art und Weise, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Heißdampftrocknung wäßriger Zubereitungsformen oder durch Granulierung, Pelletierung, Extrusion oder Walzenkompaktierung hergestellt werden. Dabei kann es von Vorteil sein, den Sprengmitteln Zuschlagsstoffe, Granulierungshilfsmittel, Träger oder Kaschiermittel der bekannten Art zuzusetzen (cogramulierte Form). Zuschlagsstoffe sind in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung nicht-ten-sidische Wirksubstanzen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren. Besonders bevorzugt ist dabei ein Sprengmittelgranulat, welches als Zuschlagsstoff Tetraacetylenhendi-amin (TAED) und/oder andere Bleichaktivatoren der gängigen Art enthält. Derartige Sprengmittelgranulate können vorteilhafterweise durch Cogramulation des Sprengmittels mit dem Zuschlagsstoff hergestellt werden. Durch eine derartige Cogramulation kann die Verteilung des Sprengmittels in dem Formkörper, insbesondere in der Tablette, vergrößert werden, was in bestimmten Fällen ebenfalls zu einer Verbesserung der Zerfallsgeschwindigkeit des Formkörpers führen kann.

In einer Ausführungsform der Erfindung beträgt der Gehalt der Sprengmittelgranulate an den eigentlichen Sprengmitteln vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-%, insbesondere mindestens 70 Gew.-%, wobei Ausgestaltungen mit mindestens 80 oder sogar 90 Gew.-% und darüber besonders vorteilhaft sein können. Auch Sprengmittelgranulate, welche nahezu vollständig aus den handelsüblichen Sprengmitteln hergestellt werden und welche die handelsüblichen Sprengmittel zwischen 97 und 100 Gew.-% enthalten, sind möglich.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, in der das Sprengmittel in cogramulierter Form, insbesondere in Kombination mit TAED, in den Sprengmittelgranulaten eingesetzt wird, beträgt der Gehalt an Sprengmittel in dem Granulat mehr als 20 Gew.-% und weniger als 70 Gew.-%, wobei die Restbestandteile vorteilhafterweise zu mindestens 70 Gew.-%, insbesondere zu 80 bis 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Restbestandteile in dem Sprengmittelgranulat, aus den Wirksubstanzen wie Bleichaktivator, insbesondere TAED, und/oder Bleichkatalysator bestehen.

Falls bei der Herstellung der Sprengmittelgranulate Feinanteile unterhalb 0,2 mm anfallen sollten, so ist es nicht nur bevorzugt, diese soweit abzutrennen, daß die Sprengmittelgranulate weitgehend frei von Staubanteilen sind, worunter im Rahmen dieser Erfindung Partikel mit Partikelgrößen von kleiner als 0,1 mm angesehen werden (siehe oben), sondern auch daß der Gehalt an Partikeln unter 0,2 mm insgesamt auf 0 bis 5 Gew.-% minimiert wird. In einer weiteren

bevorzugten Ausführungsform weisen mindestens 90 Gew.-% der Sprengmittelgranulate eine Partikelgröße von mindestens 0,3 mm und maximal 3 mm, insbesondere bis maximal 2 mm auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform beinhalten die erfindungsgemäßen Formkörper Sprengmittelgranulate in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 15 Gew.-%, wobei Mengen bis 10 Gew.-% besonders bevorzugt sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung vor, daß nicht nur die Sprengmittelgranulate, sondern auch die restlichen Bestandteile des Formkörpers überwiegend in einer partikulären Form der bereits angegebenen Art vorliegen. So ist es bevorzugt, daß mindestens 50 Gew.-% der restlichen Bestandteile und vorzugsweise mindestens 70 Gew.-% eine Partikelgrößenverteilung zwischen 0,2 und 3 mm aufweisen. Auch hier gilt insbesondere, daß die restlichen Bestandteile Partikel einer Größe von kleiner als 0,2 mm lediglich zu 0 bis 5 Gew.-% enthalten sollen, wobei es besonders vorteilhaft ist, wenn mindestens 90 Gew.-% der sonstigen Bestandteile Partikelgrößen zwischen 0,2 und 3,0 mm aufweisen. Staubanteile sollen soweit wie möglich auch bei den restlichen Bestandteilen vermieden werden. Dies wird beispielsweise dadurch verwirklicht, daß die restlichen Bestandteile in granularer Form vorliegen und/oder in einem oder mehreren Compounds zusammengefaßt sind, welche auf herkömmliche Weise, beispielsweise durch Sprühtrocknung, Heißdampftrocknung, Granulierung/Agglomeration, Wirbelschichtgranulierung, Walzenkompaktierung, Pelletierung oder Extrusion, hergestellt werden können. Gegebenenfalls bei der Herstellung dieser Compounds anfallende Feinanteile von Partikelgrößen kleiner 0,2 mm werden dabei vorzugsweise vor dem Vermischen mit den Sprengmittelgranulaten entfernt. Ausdrücklich nicht in die Bilanz der Partikelgrößenverteilung der restlichen Bestandteile gehen Oberflächenbehandlungsmittel wie Puderungsmittel ein, die bekannterweise sehr feinteilig sind und gerade nicht in grobkörniger Form eingesetzt werden. Sowohl Sprengmittelgranulate als auch restliche Bestandteile können mit diesen festen, feinteiligen Oberflächenbehandlungsmitteln nachbehandelt sein.

Als restliche Bestandteile kommen alle üblichen Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln, Vorbehandlungsmitteln, Bleichmitteln und Wasserenthärtern in Betracht. In erster Linie zählen hierzu an ionische, nichtionische, kationische, amphotere und zwitterionische Tenside, anorganische und organische, wasserlösliche oder wasserunlösliche Buildersubstanzen und Cobuilder, Bleichmittel, insbesondere Peroxybleichmittel, aber auch Aktivchlorverbindungen, welche vorteilhafterweise umhüllt sind, Bleichaktivatoren und Bleichkatalysatoren, Enzyme und Enzymstabilisatoren, Schaum-inhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Substanzen, welche das Wiederanschnutzen von Textilien verhindern, sogenannte soil repellents, sowie übliche anorganische Salze wie Sulfate und organische Salze wie Phosphonate, optische Aufheller und Farb- und Duftstoffe. In maschinellen Geschirrspülmitteln ist zusätzlich der Einsatz von herkömmlichen Silberschutzmitteln empfehlenswert.

Zu den bevorzugten anionischen Tensiden zählen sowohl solche auf petrochemischer Basis wie Alkylbenzolsulfonate und Alkylsulfonate und Alkyl(ether)sulfate mit ungeraden Kettenlängen als auch solche auf nativer Basis, beispielsweise Fettalkylsulfate oder Fettalkyl(ether)sulfate, Seifen, Sulfosuccinate etc. Besonders bevorzugt sind gegebenenfalls in Kombination mit geringen Mengen an Seife Alkylbenzolsulfonate und/oder verschiedene Kettenstücke von Alkylsulfaten bzw. Alkylethersulfaten. Während bei Alkylbenzolsulfonaten C11-C13-Alkylbenzolsulfonat und C12-

Alkylbenzolsulfonat bevorzugt sind, umfassen bei den Alkyl(ether)sulfaten bevorzugte Kettenstücke C12 bis C16, C12 bis C14, C14 bis C16, C16 bis C18 oder C11 bis C15 bzw. C13 bis C15.

Zu den bevorzugten nichtionischen Tensiden zählen insbesondere die mit durchschnittlich 1 bis 7 Mol EO pro Mol Alkohol ethoxylierten C12-C18-Fettalkohole und die entsprechenden C11-C17-Alkohole, insbesondere C13-C15-Alkohole, aber auch die aus dem Wasch- oder Reinigungsmittelbereich bekannten höher ethoxylierten Alkohole der angegebenen Kettenlänge, Aminoxide, Alkylpolyglykoside, Polyhydroxylfettsäureamide, Fettsäuremethylesterethoxy- und Gemini-Tenside.

Als bevorzugt eingesetzte anorganische Builder kommen insbesondere herkömmliche Phosphate, mit Bevorzugung des Tripolyphosphats, Zeolithe, wobei besonders Zeolith A, Zeolith P, Zeolith X und beliebige Mischungen aus diesen eine Rolle spielen, aber auch Carbonate, Hydrogencarbonate sowie kristalline und amorphe Silikate mit Sekundärwaschvermögen in Betracht. Zu den üblichen Cobuildern zählen vor allem (co-)polymere Salze von (Poly-)Carbonsäuren, beispielsweise Copolymere der Acrylsäure und der Maleinsäure, aber auch Polycarbonsäuren und deren Salze wie Citronensäure, Weinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Polyasparaginsäure etc. Der Fachmann kennt die einsetzbaren organischen Cobuilder aus unzähligen Veröffentlichungen auf dem Wasch- und Reinigungsmittelgebiet.

Als Bleichmittel werden vor allem die zur Zeit gängigen Peroxybleichmittel wie Perborat und Percarbonat, vor allem auch in Kombination mit den gängigen Bleichaktivatoren und Bleichkatalysatoren, insbesondere auf dem Gebiet der Geschirrspülmittel aber auch die bereits weiter oben genannten Aktivchlorverbindungen eingesetzt.

Bei den Enzymen sind nicht nur Proteasen sondern auch Lipasen, Amylasen, Cellulasen und Peroxidasen sowie beliebige Kombinationen dieser Enzyme von besonderem Interesse.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Anionensid-haltige Compounds eingesetzt, welche verschiedene Anionenside beispielsweise Alkylsulfate und Alkylbenzolsulfonate und/oder Sulfate oder aber Alkylsulfate und sulfierte Fettsäureglycerinester und/oder Anionenside in Kombination mit Niotensiden, beispielsweise Alkylsulfate verschiedener Kettenlänge, gegebenenfalls auch mehrere Typen von Alkylsulfaten mit verschiedenen Kettenstücken in Kombination mit ethoxylierten Alkoholen und/oder anderen obengenannten nichtionischen Tensiden enthalten. Beispielsweise können auch anionische und nichtionische Tenside überwiegend in zwei verschiedenen Compounds untergebracht sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 100 Gew.-% der restlichen Bestandteile vor dem Vermischen mit den Sprengmittelgranulaten nachbehandelt, d. h. unter granulierenden Bedingungen besprüht oder abgepudert, wobei die wasserfreie Nachbehandlung besonders bevorzugt ist. Als bevorzugte flüssige Bestandteile können nichtionische Tenside und/oder Polyethylenglykole genannt werden. Besonders bevorzugt ist aber auch die Nachbehandlung der restlichen Bestandteile mit einer wasserfreien Schmelze von bei Raumtemperatur festen nichtionischen Verbindungen, insbesondere mit Polyethylenglykolen mit relativen Molekülmassen oberhalb von 2000, vor allem zwischen 4000 und 12000. Als Puderungsmittel kommen wie auch bei den Sprengmittelgranulaten vor allem feinteilige Zeolithe, Kieselsäuren, Sulfate, Calciumstearate, Phosphate und/oder Acetate in Betracht. Hierbei ist in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung darauf zu achten, daß

Staubanteile und Partikel kleiner 0,2 mm vor dem Vermischen mit den Sprengmittelgranulaten möglichst vollständig abgetrennt werden. Die Anmelderin geht davon aus, daß diese an sich bekannte Maßnahme der Oberflächenbehandlung an Anlösen der Partikel in dem Formkörper vor dessen 5
eigentlichen Zerfall verzögert und aus diesem Grund bei der Herstellung von Formkörpern in Kombination mit den Sprengmittelgranulaten einer ganz bestimmten Partikelgrößenverteilung zu den besonders hervorragenden Zerfalleigenschaften der Formkörper in der wäßrigen Flotte beiträgt. 10

Ebenso kann sich die Erfindung zunutze machen, daß auch Acidifizierungsmittel wie Citronensäure, Weinsäure oder Bernsteinsäure, aber auch saure Salze anorganischer Säuren ("Hydrosalze"), beispielsweise Bisulfate, vor allem in Kombination mit carbonathaltigen Systemen zu der Verbesserung der Zerfalleigenschaften der Formkörper beitragen kann. Im Rahmen dieser Erfindung ist dann aber vorgesehen, daß auch diese Acidifizierungsmittel in grobkörniger, insbesondere granularer Form, welche möglichst keine Staubanteile aufweisen und in der Partikelgrößenverteilung 15
derjenigen der Sprengmittelgranulate angepaßt sind, vorliegen. Die granularen Acidifizierungsmittel können beispielsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% in den Formkörpern enthalten sein. 20

Wie bereits mehrfach oben erwähnt, weisen die erfindungsgemäßen Formkörper, insbesondere die bisher schlecht zerfallenden und schlecht löslichen Waschmittelformkörper und Bleichmittelformkörper hervorragende Zerfalleigenschaften auf. Dies kann beispielsweise unter kritischen Bedingungen in einer üblichen Haushaltswaschmaschine (Einsatz direkt in der Waschlote mittels herkömmlicher Dosiervorrichtung, Feinwaschprogramm oder Buntwäsche, Washtemperatur maximal 40°C) oder in einem Becherglas bei einer Wassertemperatur von 25°C getestet werden. Die Durchführung der entsprechenden Tests wird im Beispieltel beschrieben. Unter diesen Bedingungen zerfallen 25
die erfindungsgemäßen Formkörper nicht nur innerhalb von 10 Minuten vollständig; die bevorzugten Ausführungsformen weisen Zerfallzeiten im Becherglastest von weniger als 3 Minuten, insbesondere von weniger als 2 Minuten auf. Besonders vorteilhafte Ausführungsformen weisen sogar Zerfallzeiten von weniger als 1 Minute auf. Zerfallzeiten von weniger als 3 Minuten im Becherglastest reichen aus, um die Waschmittelformkörper oder die Waschadditivformkörper über die Einspülkammer herkömmlicher Haushaltswaschmaschinen in die Waschlote einspülen zu lassen. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird deshalb ein Waschverfahren beansprucht, wobei der Formkörper über die Einspülvorrichtung der Haushaltswaschmaschine in die Waschlote eingebracht wird. Die Lösezeiten der Formkörper in der Waschmaschine betragen vorzugsweise 30
weniger als 8 Minuten und insbesondere weniger als 5 Minuten. 35

Die eigentliche Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Sprengmittelgranulate mit den restlichen Bestandteilen und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren (beispielsweise wie in der herkömmlichen Patentliteratur zu Tabletierungen, vor allem auf dem Wasch- oder Reinigungsmittelgebiet, insbesondere wie in den obengenannten Patentanmeldungen und dem Artikel "Tablettierung: Stand der Technik", SÖW-Journal, 122. Jahrgang, S. 1016 1021 (1996) beschrieben) zurückgegriffen werden kann. 40

Patentansprüche

1. Wasch- oder reinigungsaktiver Formkörper, enthal-

tend mindestens ein Sprengmittel, das in der Lage ist, die Porosität bzw. Kapillarität von Formkörpern, insbesondere von Tabletten, zu erhöhen und ein hohes Adsorptionsvermögen für Wasser besitzt, **dadurch gekennzeichnet**, daß dieses Sprengmittel in granularer und gegebenenfalls in cogranulierter Form in dem Formkörper vorliegt, das Sprengmittelgranulat das Sprengmittel oder die Sprengmittel zu mindestens 20 Gew.-% enthält und die Partikelgrößenverteilung (Siebanalyse) derart gestaltet ist, daß maximal 1 Gew.-% an Staubanteilen vorliegen und insgesamt weniger als 10 Gew.-% der Sprengmittelgranulate kleiner als 0,2 mm sind.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Sprengmittelgranulat das oder die Sprengmittel in Mengen von 25 bis 100 Gew.-% enthält.

3. Mittel, insbesondere Tablette nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 90 Gew.-% der Sprengmittelgranulate eine Partikelgröße von mindestens 0,2 mm und maximal 3 mm aufweisen.

4. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Sprengmittelgranulate mit einer Partikelgröße kleiner 0,2 mm auf 0 bis 5 Gew.-% minimiert ist, wobei es bevorzugt ist, daß mindestens 90 Gew.-% der Sprengmittelgranulate eine Partikelgröße von mindestens 0,3 mm und maximal 1,6 mm aufweisen.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Sprengmittelgranulat das oder die Sprengmittel in Mengen von 50 bis 100 Gew.-%, insbesondere von mindestens 70 Gew.-% enthält.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Sprengmittelgranulat in cogranulierter Form vorliegt und der Gehalt des oder der Sprengmittel in dem Sprengmittelgranulat mehr als 20 Gew.-% und weniger als 70 Gew.-% beträgt.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es Sprengmittelgranulate in Mengen von 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 15 Gew.-% enthält, wobei Mengen bis 10 Gew.-% besonders bevorzugt sind.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es Zerfallszeiten im Becherglastest (Wassertemperatur 25°C) von weniger als 3 Minuten, insbesondere von weniger als 2 Minuten aufweist und Lösezeiten in der Waschmaschine von weniger als 8 Minuten, insbesondere von weniger als 5 Minuten aufweist.

9. Verfahren zur Herstellung eines wasch- oder reinigungsaktiven Formkörpers, enthaltend mindestens ein Sprengmittel, das in der Lage ist, die Porosität bzw. die Kapillarität von Formkörpern, insbesondere von Tabletten, zu erhöhen und ein hohes Adsorptionsvermögen für Wasser besitzt, wobei dieses Sprengmittel in granularer oder in cogranulierter Form in dem Formkörper vorliegt, das Sprengmittelgranulat das Sprengmittel oder die Sprengmittel zu mindestens 20 Gew.-% enthält und die Partikelgrößenverteilung (Siebanalyse) derart gestaltet ist, daß maximal 1 Gew.-% an Staubanteilen vorliegen und weniger als 10 Gew.-% der Sprengmittelgranulate kleiner als 0,2 mm sind, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst das trockene Vermischen der Sprengmittelgranulate mit den restlichen Bestandteilen und anschließend das Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, erfolgt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 50 Gew.-% und vorzugsweise mindestens 70 Gew.-% der restlichen Bestandteile der

Formkörper (unter Ausschluß etwaiger Puderungsmittel) eine Partikelgröße zwischen 0,2 und 3 mm aufweisen.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die restlichen Bestandteile in granularer Form vorliegen und/oder in einem Compound oder mehreren Compounds zusammengefaßt werden.

12. Verwendung eines Sprengmittels, das in der Lage ist, die Porosität bzw. die Kapillarität von Formkörpern, insbesondere von Tabletten, zu erhöhen und ein hohes Adsorptionsvermögen für Wasser besitzt, in granularer oder in cogenulierter Form in wasch- oder reinigungsaktiven Formkörpern, wobei das Sprengmittelgranulat das Sprengmittel oder die Sprengmittel zu mindestens 20 Gew.-% enthält und die Partikelgrößenverteilung (Siebanalyse) derart gestaltet ist, daß maximal 1 Gew.-% an Staubanteilen vorliegen und weniger als 10 Gew.-% der Sprengmittelgranulate kleiner als 0,2 mm sind.

13. Verwendung eines Waschmittelformkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in Haushaltswaschmaschinen.

14. Waschverfahren unter Verwendung eines Formkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper über die Einspülvorrichtung der Haushaltswaschmaschine in die Waschflotte eingebracht wird.

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)